

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

**0 133 938**  
**A2**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 84108454.4

51 Int. Cl.: **C 07 C 85/18, C 07 C 87/06**

22 Anmeldetag: 18.07.84

30 Priorität: 27.07.83 DE 3327000

71 Anmelder: BASF Aktiengesellschaft,  
Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 13.03.85  
Patentblatt 85/11

72 Erfinder: Taglieber, Volker, Dr., Franz-Liszt-Strasse 15,  
D-6804 Eppelheim (DE)  
Erfinder: Hoelderich, Wolfgang, Dr., Mannheimer  
Strasse 18C, D-6710 Frankenthal (DE)  
Erfinder: Kummer, Rudolf, Dr., Kreuzstrasse 6,  
D-6710 Frankenthal (DE)  
Erfinder: Mross, Wolf Dieter, Dr.,  
Anselm-Feuerbach-Strasse 21, D-6710 Frankenthal (DE)  
Erfinder: Saladin, Guenter, Muenchbuschweg 73,  
D-6700 Ludwigshafen (DE)

84 Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI NL

54 Verfahren zur Herstellung von Aminen.

57 Die Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aminen aus Olefinen und Ammoniak, primären, sekundären Aminen oder Gemischen derselben in Gegenwart eines Borosilikat- oder Borogermanatzeolithen vom Pentasiltyp als Katalysator, wobei die erhaltenen Amine aus dem Umsetzungsprodukt abgetrennt und nichtumgesetzte Ausgangsstoffe zurückgeführt werden.

**EP 0 133 938 A2**

Verfahren zur Herstellung von Aminen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aminen durch Anlagerung von Ammoniak oder analog reagierenden Aminen an Olefine.

05

Bei der Addition von Ammoniak oder analog reagierenden Aminen an Olefine handelt es sich um eine seit langem bekannte und vielfach beschriebene Reaktion. Eine technische Realisierung ist bislang nicht erfolgt, da nach den bekannten Verfahren nur ungenügende Selektivitäten und/oder Katalysator-Standzeiten erreicht werden, wie beispielsweise nach US-PS 2 623 061, US-PS 2 422 631, US-PS 2 501 556 und US-PS 3 412 158. Auch das in US-PS 4 307 250 beschriebene Verfahren eignet sich nicht für die Durchführung im technischen Maßstab. Die als Katalysator verwendeten Alumino-Zeolithe begünstigen starke Polymerbildung und nachfolgende Verkokung, die den Katalysator schnell desaktiviert.

Es wurde nun gefunden, daß man hohe Standzeiten und hohe Selektivität der Katalysatoren bei der Herstellung von Aminen aus Olefinen und Ammoniak oder primären oder sekundären Aminen bei Temperaturen zwischen 80°C und 400°C und bei Drücken zwischen 40 und 700 bar in Gegenwart eines zeolithischen Katalystors erzielt, wenn man Olefin und Ammoniak oder primäre oder sekundäre Amine oder Gemische derselben in Gegenwart eines Borosilikat- oder Borogermanatzeolithen des Pentasil-Typs als Katalysator umsetzt, das erhaltene Amin abtrennt und die nichtumgesetzten Einsatzstoffe zurückführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß bereits mit niedrigem Ammoniak- bzw. Amin-Überschuß eine hohe Selektivität an gewünschtem Reaktionsprodukt erzielt und die Dimerisierung und/oder Oligomerisierung des eingesetzten Olefins vermieden wird.

Eine Ausführungsform dieses Verfahrens besteht darin, daß man Ammoniak und/oder Amine zusammen mit Olefinen im molaren Verhältnis von 1:1 bis 5:1 gemischt einem Festbett- oder Wirbelbettreaktor zuführt und bei einem Druck von 40 bis 700 bar, insbesondere 200 bis 300 bar und einer Temperatur von 80 bis 400°C, insbesondere von 250 bis 350°C in der Gasphase oder im Überkritischen Zustand umsetzt. Eine andere Ausführungsform besteht darin, daß die Reaktion in Flüssigphase bei einem Druck von 40 bis 80 bar und einer Temperatur von 60°C bis 120°C in einem Rührkessel, einem Fest-/Flüssigkeit-Fließbett oder einem Strömungsrohr durchgeführt wird.

Aus dem Reaktionsaustrag wird das gewünschte Produkt mit Hilfe bekannter Methoden, beispielsweise Destillation oder Extraktion, erhalten und

nötigenfalls mittels weiterer Trennoperationen auf die gewünschte Reinheit gebracht. Die nichtumgesetzten Eingangsstoffe werden in den Reaktor zurückgeführt.

- 05 Man kann einfach oder mehrfach ungesättigte Olefine mit 2 bis 10 C-Atomen bzw. deren Mischungen als Ausgangsstoffe verwenden. Wegen der geringer ausgeprägten Polymerisationsneigung eignen sich Monoolefine besser als Di- und Polyolefine, doch können diese mit Hilfe höherer Ammoniak- bzw. Aminüberschüsse ebenso selektiv umgesetzt werden. Die Lage des Gleichge-
- 10 wichts und damit der Umsatz zum gewünschten Amin ist sehr stark vom gewählten Reaktionsdruck abhängig. Hoher Druck begünstigt das Additionsprodukt, doch stellt im allgemeinen aus technischen und wirtschaftlichen Gründen der Druckbereich bis 300 bar das Optimum dar. Die Selektivität der Reaktion wird - neben Größen wie Ammoniak-/Amin-Überschuß und Kataly-
- 15 sator - in hohem Maß durch die Temperatur beeinflusst. Zwar nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit der Additionsreaktion mit steigender Temperatur stark zu, doch werden konkurrierende Crack- und Rekombinationsreaktionen des Olefins gleichzeitig gefördert. Die Lage des Temperaturoptimums bezüglich Umsatz und Selektivität ist von der Konstitution des Olefins,
- 20 des eingesetzten Amins und des Katalysators abhängig und liegt meist im Bereich von 250°C bis 350°C. Die Verweilzeit ist abhängig von den Einsatzstoffen und liegt zweckmäßigerweise im Bereich zwischen Bruchteilen einer Sekunde und wenigen Minuten.

- 25 Als Katalysatoren für die Aminierung von Olefinen verwendet man Borosilikat- oder Borogermanat-Zeolithe des Pentasiltyps.

Geeignete Borosilikatzeolithe bzw. Borogermanatzeolithe werden bei 90 bis 170°C unter autogenem Druck synthetisiert, indem man eine Borverbindung,

30 z.B.  $H_3BO_3$  mit einer Siliciumverbindung oder einer Germaniumverbindung, vorzugsweise hochdisperses Siliciumdioxid und Germaniumoxid in wässriger Aminlösung, insbesondere in 1,6-Hexandiamin- oder 1,3-Propandiamin- oder Triethylentetramin-Lösung mit und ohne Alkali- oder Erdalkalizusatz zur Reaktion bringt.

35

Derartige Borosilikatzeolithe oder Borogermanatzeolithe können ebenfalls hergestellt werden, wenn man die Reaktion statt in wässriger Aminlösung in etherischer Lösung, z.B. Diethylenglykoldimethylether oder in alkoholischer Lösung, z.B. Methanol bzw. 1,4-Butandiol durchführt.

40

Die so hergestellten Borosilikatzeolithe und Borogermanatzeolithe kann man nach ihrer Isolierung, Trocknung bei 100 bis 160°C, vorzugsweise bei etwa 110°C und Calcination bei 450 bis 550°C, vorzugsweise bei etwa

500°C, mit einem Bindemittel im Verhältnis 90:10 bis 40:60 Gew.-% zu Strängen oder Tabletten verformen. Als Bindemittel eignen sich verschiedene Aluminiumoxide, bevorzugt Boehmit, amorphe Aluminosilikate mit einem  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 25:75 bis 95:5, Siliciumdioxid, bevorzugt 05 hochdisperses  $\text{SiO}_2$ , Gemische aus hochdisperssem  $\text{SiO}_2$  und hochdisperssem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , hochdisperses  $\text{TiO}_2$  sowie Ton. Nach der Verformung werden die Extrudate oder Presslinge zweckmäßig bei 110°C/16 h getrocknet und bei 500°C/16 h calciniert.

10 Eine besondere Ausführungsform besteht darin, daß der isolierte Borosilikat- und/oder Borogermantzeolith direkt nach der Trocknung verformt wird und erstmals nach der Verformung einer Calcination unterworfen wird.

Aus dem zu Strängen verformten Katalysator kann man durch Mahlen und 15 Sieben Wirbelgut in der Größe von 0,1 bis 0,8 mm erhalten.

Nach Desaktivierung der zeolithischen Katalysatoren durch Koksabscheidung während der erfindungsgemäßen Umsetzung kann man die Katalysatoren durch Abbrennen der Koksablagerung mit Luft oder mit einem Luft/ $\text{N}_2$ -Gemisch bei 20 400°C bis 550°C, bevorzugt bei etwa 500°C, in einfacher Weise regenerieren. Sie erhalten dadurch ihre Anfangsaktivität zurück.

Zur Erhöhung der Selektivität, der Standzeit und der Anzahl der möglichen Regenerierungen kann man verschiedene Modifizierungen an zeolithischen 25 Katalysatoren vornehmen.

Eine Modifizierung der Katalysatoren besteht darin, daß man die unverformten oder die verformten Zeolithe mit Alkalimetallen wie Na und K, Erdalkalimetallen wie Ca, Mg, Erdmetallen wie Tl, Übergangsmetallen wie 30 Mn, Fe, Mo, Cu, Zn und seltene Erdmetalle wie La, Ce ionenaustauschen bzw. dotieren kann.

Eine vorteilhafte Ausführungsform besteht darin, daß man die verformten Pentasilzeolithe in einem Strömungsrohr vorlegt und bei 20 bis 100°C, 35 z.B. ein Halogenid oder ein Nitrat der oben beschriebenen Metalle darüberleitet. Ein derartiger Ionenaustausch kann z.B. an der Wasserstoff-, Ammonium- und Alkaliform der Zeolithe vorgenommen werden.

Eine andere Möglichkeit der Metallaufbringung auf die Zeolithe besteht 40 darin, daß man das zeolithische Material, z.B. mit einem Halogenid, einem Nitrat oder einem Oxid der oben beschriebenen Metalle in wäßriger oder alkoholischer Lösung imprägniert.

Sowohl an einen Ionenaustausch als auch an eine Imprägnierung kann man eine Trocknung, wahlweise eine abermalige Calcination anschließen. Bei metalldotierten Zeolithen kann eine Nachbehandlung mit Wasserstoff und/oder mit Wasserdampf günstig sein.

05

Eine weitere Möglichkeit der Modifizierung besteht darin, daß man das zeolithische Material - verformt oder unverformt - einer Behandlung mit Säuren, wie Salzsäure-, Flußsäure- und Phosphorsäure unterwirft.

- 10 Eine besondere Ausführungsform besteht darin, daß man das zeolithische Pulver vor seiner Verformung mit Flußsäure 0,001 n bis 2 n, bevorzugt 0,05 bis 0,5 n 1 bis 3 Stunden unter Rückfluß behandelt. Nach Abfiltrieren und Auswaschen wird bei 100 bis 160°C getrocknet und bei 400 bis 550°C calciniert. Eine weitere besondere Ausführungsform liegt in einer
- 15 HCl-Behandlung der Zeolithe nach ihrer Verformung mit Bindemittel. Hierbei wird der Zeolith 1 bis 3 Stunden zwischen 60 und 80°C mit einer 3 bis 25%igen, insbesondere mit einer 12 bis 20%igen Salzsäure behandelt, anschließend ausgewaschen, bei 100 bis 160°C getrocknet und bei 400 bis 550°C calciniert.

20

Eine andere Möglichkeit der Modifizierung ist gegeben durch einen Austausch mit Ammonsalzen, z.B. mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder mit Mono-, Di- oder Polyaminen. Hierbei wird der in der H-Form oder einer anderen Ammoniumform vorliegende, mit Bindemittel verformte Zeolith bei 60 bis 80°C mit 10 bis

25 25%iger, bevorzugt 20%iger  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung 2 h kontinuierlich in gewichtsmäßiger Zeolith/Ammonchlorid-Lösung von 1:15 ausgetauscht und danach bei 100 bis 120°C getrocknet.

Die Katalysatoren kann man als 2 mm bis 4 mm Stränge, als Tabletten mit 3

30 bis 5 mm Durchmesser oder als Wirbelgut mit einer Größe von 0,1 bis 0,8 mm oder als Split mit 0,5 - 1 mm Durchmesser für die Aminierung der Olefine einsetzen.

Die nachfolgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung.

35

#### Beispiel 1

Katalysator A wird in einer hydrothermalen Synthese aus 64 g  $\text{SiO}_2$  (hochdisperse Kieselsäure) 12,2 g  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 800 g einer wäßrigen 1,6-Hexandiamin-

40 -Lösung (Mischung 50:50 Gew.-%) bei 170°C unter autogenem Druck in einem Röhrautoklaven hergestellt. Nach Abfiltrieren und Auswaschen wird das kristalline Reaktionsprodukt bei 110°C/24 h getrocknet und bei 500°C/24 h

calcinert. Man erhält einen Borosilikatzeolithen vom Pentasiltyp, der 94,2 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  und 2,32 Gew.-%  $\text{B}_2\text{O}_3$  enthält.

Aus diesem Zeolith werden durch Verformen mit Boehmit im Gewichtsverhältnis 60:40 2 mm-Stränge hergestellt, die bei 110°C/16 h getrocknet und bei 500°C/24 h calciniert werden.

Katalysator B wird durch Behandlung von 50 g des oben beschriebenen Borosilikatzeolithen mit 140 ml 0,1n HF unter Rückfluß während 1 h hergestellt. Nach der Filtration und Auswaschen mit Wasser wird bei 110°C/16 h getrocknet und bei 500°C/5 h calciniert. Dieses Produkt wird mit Boehmit im Verhältnis 60:40 verstrangt, bei 110°C/16 h getrocknet und bei 500°C/16 h calciniert.

15 Katalysator C wird erhalten, indem am Katalysator A ein Ionenaustausch mit einer Na-Verbindung bei RT vorgenommen wird, so daß der Katalysator nach Auswaschen mit Wasser und Trocknung bei 110°C/16 h einen Na-Gehalt von 0,32 Gew.-% aufweist.

20 In einen 0,3 l-Rührautoklaven werden jeweils 10 ml der oben beschriebenen Katalysatoren A, B oder C gegeben und nach dem Verschließen die Olefine und Ammoniak bzw. Amine aufgedrückt. Die Menge an Einsatzprodukt wird so bemessen, daß bei der gewählten Reaktionstemperatur der gewünschte Druck als Eigendruck der Reaktionspartner erreicht wird. Das molare Verhältnis von Ammoniak/Amin zu Olefin wird von 1:1 bis 5:1 variiert, die Reaktionsdauer auf 30 min. festgelegt.

Der Austrag wurde getrennt nach Flüssig- und Gasphase gaschromatographisch untersucht. Die in Tabelle 1 aufgeführten Umsätze beziehen sich 30 immer auf das Olefin; die angegebenen Selektivitäten beziehen sich auf die Hauptprodukte: Ethylamin aus Ethylen, Isopropylamin aus Propylen, Isobutylamin aus Buten-1, tertiär Butylamin aus Isobuten, Isopentylamin aus Isobuten mit Methylamin und 1-Amino-4(1-aminoethyl)cyclohexan aus 4-Vinyl-1-cyclohexen.

0133938

BASF Aktiengesellschaft

- 6 -

O.Z. 0050/36651

Tabelle 1

Olefin	Amin	Amin:Olefin [mol/mol]	Katalysator	Temperatur [°C]	Druck [bar]	Umsatz [%]	Selektivität [%]
Ethylen	NH <sub>3</sub>	2 : 1	A	350	295	4,7	97,8
"	"	"	A	370	305	7,3	94,0
"	"	"	C	370	290	6,9	95,2
Propylen	"	1,5 : 1	A	330	285	9,2	96,4
"	"	"	A	350	290	11,3	97,8
"	"	"	C	330	270	10,1	95,9
"	"	3 : 1	C	350	305	11,7	94,7
Buten-1	"	1,5 : 1	A	330	300	10,9	98,2
Isobuten	"	"	A	300	280	12,3	97,2
"	"	"	A	330	570	13,7	98,5
"	"	"	A	350	295	14,1	95,7
"	"	"	B	330	300	13,9	96,8
"	"	"	C	330	275	13,1	97,4
"	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	2 : 1	A	330	235	9,3	93,2
4-Vinyl- -1-cyclo- hexen	NH <sub>3</sub>	4 : 1	A	330	260	8,7	87,6

Beispiel 2

Für eine kontinuierliche Herstellung wird ein Hochdruck-Reaktor mit 2 m Länge und 24 mm Innendurchmesser eingesetzt, der mittels einer Alublock-05 heizung beheizt und mit dreifacher Innentemperaturmessung sowie mit einer Druckhaltung ausgestattet ist. Es werden jeweils 60 ml Katalysator eingebaut und der obere Teil des Reaktorrohres mit Porzellanringen gefüllt. Der Zulauf von Olefin und Amin erfolgt von oben.

10 Die Analyse der Reaktoraussträge wird gaschromatographisch und z.T. zusätzlich destillativ durchgeführt.

Die Ergebnisse mit den verschiedenen Katalysatoren sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Einige Ergebnisse wurden ohne zwischenzeitliche Regenerie-15 rung des Katalysators erhalten. Die Analyse des nach 28 Tagen ununterbrochener Betriebsdauer ausgebauten Katalysators ergibt einen Kohlenstoffgehalt von 11,0 %.



0133938

Tabelle 2

Olefin	Amin	Amin:Olefin [mol/mol]	Katalysator	Katalysator- Belastung	Temperatur [°C]	Druck [bar]	Umsatz [%]	Selekt. [%]	RZA [kg/l.k.h.]
Propylen	NH <sub>3</sub>	1,5 : 1	A	3	350	300	7,8	98,7	0,23
"	"	"	A	9	350	300	5,3	98,3	0,47
"	"	"	A	18	350	300	3,9	99,0	0,70
"	"	"	A	9	370	300	6,4	96,4	0,55
Isobuten	"	"	A	9	300	300	5,4	99,7	0,38
"	"	"	A	9	310	300	8,6	99,8	0,65
"	"	"	A	9	320	300	6,3	99,6	0,33
"	"	"	A	18	350	300	4,7	98,0	0,69
"	"	"	A	9	320	200	4,9	99,4	0,26

RZA = Raum-Zeit-Ausbeute Isopropylamin bzw. tertiär Butylamin

12

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 84108454.4

51 Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 07 C 85/18**  
**C 07 C 87/06**

22 Anmeldetag: 18.07.84

30 Priorität 27.07.83 DE 3327000

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
13.03.85 Patentblatt 85/11

88 Veröffentlichungstag des später  
veröffentlichten Recherchenberichts: 17.04.85

84 Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI NL

71 Anmelder: BASF Aktiengesellschaft  
Carl-Bosch-Strasse 38  
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: Taglieber, Volker, Dr.  
Franz-Liszt-Strasse 15  
D-6904 Eppelheim(DE)

72 Erfinder: Hoelderich, Wolfgang, Dr.  
Mannheimer Strasse 18C  
D-6710 Frankenthal(DE)

72 Erfinder: Kummer, Rudolf, Dr.  
Kreuzstrasse 6  
D-6710 Frankenthal(DE)

72 Erfinder: Mross, Wolf Dieter, Dr.  
Anselm-Feuerbach-Strasse 21  
D-6710 Frankenthal(DE)

72 Erfinder: Saladin, Guenter  
Muenchbuschweg 73  
D-6700 Ludwigshafen(DE)

54 Verfahren zur Herstellung von Aminen.

57 Die Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aminen aus Olefinen und Ammoniak, primären, sekundären Aminen oder Gemischen derselben in Gegenwart eines Borosilikat- oder Borogermanatzeolithen vom Pentasil-typ als Katalysator, wobei die erhaltenen Amine aus dem Umsetzungsprodukt abgetrennt und nichtumgesetzte Ausgangsstoffe zurückgeführt werden.

Beispiel 3

Katalysator D wird erhalten, indem man 50 g des Katalysators A mit 250 ml 15%iger Salzsäure unter Rückfluß 1 h behandelt, nach der Filtration 05 Cl-frei wäscht, bei 110°C/16 h trocknet und bei 500°C/5h calciniert.

Katalysator E wird durch Imprägnierung von 50 g des Katalysators A mit 9,4 g  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und anschließender Calcination bei 540°C/2h hergestellt.

10

Katalysator F erhält man, indem der in Beispiel 1 beschriebene Borosilikatzeolith mit einem Gemisch aus hochdispersem  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt = 3,5 Gew.%) im Gewichtsverhältnis 60:40 zu Strängen verformt, bei 110°C/16 h getrocknet und bei 500°C/16 h calciniert wird.

15

Katalysator G erhält man, indem der in Beispiel 1 beschriebene Borosilikatzeolith mit einem Gemisch aus 90 Gew.% hochdispersem  $\text{SiO}_2$  und 10 Gew.% Boehmit im Gewichtsverhältnis 60:40 zu Strängen verformt, bei 110°C/16 h getrocknet und bei 500°C/16 h calciniert wird.

20

In einem Rohrreaktor (6 mm Innendurchmesser) wird unter isothermen Bedingungen bei 300°C und einem Druck von 300 bar ein Gemisch aus Isobuten und Ammoniak im molaren Verhältnis von 1:1,3 an den Katalysatoren A, B, C, D, E, F und G diskontinuierlich umgesetzt. Die Reaktionsprodukte werden im 25 Gaschromatographen analysiert.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

30

Katalysator	A	A	B	C	D	E	F	G
Temperatur [°C]	300	300	300	300	300	300	300	300
Druck [bar]	300	300	300	300	300	300	300	300
GHSV $\left[ \frac{1 \text{ Edukt}}{\text{g Kat. h}} \right]$	4	6,5	4,5	10	15	3,3	11	3,3
35 Umsatz von Isobuten	13,1	12,8	14,5	13,6	7,8	13,6	17,3	15,0
Selektivität tert.-Butylamin	96,9	96,6	95,7	96,9	92,2	95,5	97,3	97,8

40

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Aminen aus Olefinen und Ammoniak oder primären oder sekundären Aminen bei Temperaturen zwischen 80°C und 400°C bei Drücken zwischen 40 und 700 bar in Gegenwart eines zeolithischen Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß man Olefin und Ammoniak oder primäre oder sekundäre Amine oder Gemische derselben in Gegenwart eines Borosilikat- oder Borogermanat-Zeolithen des Pentasil-Typs als Katalysator umsetzt, das erhaltene Amin abtrennt und die nichtumgesetzten Einsatzstoffe zurückführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator mit einem Bindemittel verformt und anschließend calciniert wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator einer Säurebehandlung unterworfen wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator mit Übergangsmetallen dotiert wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator mit Seltenen Erden dotiert wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator mit Alkali-, Erdalkali- und/oder Erdmetallen dotiert wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator nach Behandlung mit Ammonsalzen in seiner Ammoniumform eingesetzt wird.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0133938

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 84108454.4
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	<u>US - A - 4 375 002</u> (PETERSON et al.) * Spalte 3, Zeile 52 - Spalte 4, Zeile 26; Ansprüche 1,2, 16,19,20; Tabelle 6 *	1,3-7	C 07 C 85/18 C 07 C 87/06
	--		
D,A	<u>US - A - 4 307 250</u> (PETERSON et al.) * Ansprüche 1,4,11,17,23; Tabelle 6 *	1,3-7	
	--		
A	<u>EP - A1 - 0 077 016</u> (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS) * Ansprüche 1,3 *	1,3,5	
	--		
A	<u>DE - A1 - 2 830 787</u> (BASF) * Beispiele 7,8; Ansprüche 1,3,7 *		
	----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4) C 07 C 85/00 C 07 C 87/00 B 01 J
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 03-01-1985	Prüfer KÖRBER
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			